


DISPLAY DEVICE

Patent Number: JP59050401
Publication date: 1984-03-23
Inventor(s): TANIGUCHI TAKASHI; others: 01
Applicant(s):: TORAY KK
Requested Patent:  JP59050401
Application Number: JP19820159595 19820916
Priority Number(s):
IPC Classification: G02B1/10 ; G02F1/133 ; H01J29/89
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To improve the sharpness of the image of an image display device by providing reflection preventive layers consisting of two or three layers of which the respective layers satisfy specific conditions on the surface of a display image screen or the front surface plate thereof.

CONSTITUTION:A display device has the reflection preventive films which are the reflection preventive films consisting of two or three layers and obtd. by coating the respective layers in liquid form and drying or curing the same, and of which the respective layers satisfy the conditions to be described later on a display image plane or the front surface thereof. The two-layered reflection preventive films are the reflection preventive films wherein the 1st layer of the reflection preventive films has the refractive index higher than the refractive indices of the base material in contact with said 1st layer and the 2nd layer provided on the 1st layer and the film thicknesses of the 1st layer and the 2nd layer satisfy the conditions of the equation I. The three-layered reflection preventive films are the reflection preventive films wherein the refractive index of the 1st layer of the reflection preventive film is higher than the refractive index of the transparent base material layer in contact therewith and lower than the refractive index of the 2nd layer provided on the 1st layer, and further the 3rd layer has the refractive index lower than the refractive indices of the 1st layer and the 2nd layer and the film thicknesses of the 1st layer, the 2nd layer and the 3rd layer satisfy respectively the conditions of the equation II.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—50401

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月23日

G 02 B 1/10

8106—2H

G 02 F 1/133

1 1 0

7348—2H

H 01 J 29/89

6523—5C

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 表示装置

⑯ 発明者 実生治郎

⑰ 特 願 昭57—159595

⑱ 出 願 昭57(1982)9月16日

⑰ 出 願 人 東レ株式会社

⑲ 発明者 谷口孝

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

明 細 書

1. 発明の名称 表示装置

2. 特許請求の範囲

(1) 表示画面および/またはその前面板の表面に2層または3層からなるそれぞれが液状で塗布され、乾燥および/または硬化によつて得られる反射防止膜であつて、かつ前記反射防止膜の各層がそれぞれ次の条件を満たす反射防止膜を有することを特徴とする表示装置。

2層反射防止膜

反射防止膜の基材側の層(第1層)はこれと接する基材層と第1層の上に設けられた層(第2層)とのいずれよりも高い屈折率を有し、第1層および第2層の膜厚がそれぞれ次の条件を満たす反射防止膜。

$$\text{第1層} \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

$$\text{第2層} \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

(ここで n_1 , n_2 は各々第1層、第2層の屈折率、 d_1 , d_2 は各々第1層、第2層の膜厚(nm単位)、 m は正整数、 n は奇の正整数、 λ は可視周辺領域内で選ばれる任意の基準波長(nm単位)である)

3層反射防止膜

反射防止膜の透明基材側の層(第1層)の屈折率はこれと接する透明基材層よりも高く、かつ第1層の上に設けられた層(第2層)よりも低い屈折率を有し、さらに前記第2層の上に設けられた層(第3層)は第1層および第2層よりも低い屈折率を有し、第1層、第2層および第3層の膜厚がそれぞれ次の条件を満たす反射防止膜。

$$\text{第1層} \quad \frac{\ell}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{\ell}{4} \lambda \times 1.3$$

$$\text{第2層} \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

$$\text{第3層} \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_3 d_3 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

〔ここで n_1, n_2, n_3 は 各々第1層, 第2層, 第3層の屈折率, d_1, d_2, d_3 は 各々第1層, 第2層, 第3層の膜厚 (nm単位), l は正整数, m は正整数, n は奇の正整数, λ は可視周辺領域内で選ばれる任意の基準波長 (nm単位) である。〕

3. 発明の詳細な説明

本発明は反射防止膜を有し、鮮明な^(画)画像を与える^(画)画像表示装置に関するものである。

放送受信用テレビに代表される^(画)画像表示装置はコンピュータ応用情報システムの展開で近年急激に多様化が進行している。ここで画像とは、文字、数字、図形などの静止および運動画像であつて人間が視覚的に感知し得るものを指す。かかる画像表示装置（以下単に表示装置という）は、外光制御（外光の光路中において目に入る光量を制御する）または発光制御（発光体の入力エネルギーを制御する）方式により情報を視覚化し、直視または投写によつて画像とするものである。これらの例としては陰極線管（CRT）、レーザディスプ

レイ、ホトクロミックディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、ライトバルブなどがある。

これらの表示装置の画像を読みとる場合、画像表示のため以外の光線が目強く感じられることは情報の正確・迅速な感知を妨げるばかりでなく、目の疲労、神経の消耗への影響が大である。

従来より上記問題点を解決する目的で種々の試みがなされており、たとえば表示装置の表面あるいはその表面付近に設置したフィルターなどの表面を化学エッチング、サンドブラスト、塗料のコーティングなどによつて表面を粗面化し、艶消し状にして光を乱反射させることによつて外光からの反射画像を小さくする方法などが行なわれている。

しかしこの場合、表示画面の解像度の低下が大きく、満足できるものではない。

一方、解像度を上げ、さらに反射防止効果を高からしめる目的で真空蒸着法による反射防止層の

形成が試みられている。

この蒸着法により形成された反射防止膜は用途によつては次のような問題点がある。

- (1) 高度の真空度を要するために処理すべき基材の大きさ、材料に制限を生ずる。また製造時間が長くなり、生産性、経済性が低下する。
- (2) 通常かなりの加熱を要し、基材によつては変形、分解などの問題を生ずる。
- (3) 使用される被膜形成材料は主として無機酸化物であり、緻密な膜を構成する反面、プラスチック基材の場合には線膨張係数の差による耐熱性、付着性の低下を生じ易い。

本発明者らは、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、以下に述べる本発明に到達した。

すなわち本発明は、表示画面および／またはその前面板の表面に2層または3層からなるそれぞれが液状で塗布され、乾燥および／または硬化によつて得られる反射防止膜であつて、かつ前記反射防止膜の各層がそれぞれ次の条件を満たす反射防

止膜を有することを特徴とする表示装置に関するものである。

2層反射防止膜

反射防止膜の基材側の層（第1層）はこれと接する基材層と第1層の上に設けられた層（第2層）とのいずれよりも高い屈折率を有し、第1層および第2層の膜厚がそれぞれ次の条件を満たす反射防止膜。

$$\text{第1層} \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

$$\text{第2層} \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

〔ここで n_1, n_2 は各々第1層, 第2層の屈折率, d_1, d_2 は各々第1層, 第2層の膜厚 (nm単位), m は正整数, n は奇の正整数, λ は可視周辺領域内で選ばれる任意の基準波長 (nm単位) である〕

3層反射防止膜

反射防止膜の透明基材側の層（第1層）の屈折

率はこれと接する透明基材層よりも高く、かつ第1層の上に設けられた層(第2層)よりも低い屈折率を有し、さらに前記第2層の上に設けられた層(第3層)は第1層および第2層よりも低い屈折率を有し、第1層、第2層および第3層の膜厚がそれぞれ次の条件を満たす反射防止膜。

$$\text{第1層} \quad \frac{\ell}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{\ell}{4} \lambda \times 1.3$$

$$\text{第2層} \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

$$\text{第3層} \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_3 d_3 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

[ここで n_1, n_2, n_3 は 各々第1層、第2層、第3層の屈折率、 d_1, d_2, d_3 は 各々第1層、第2層、第3層の膜厚 (nm 単位)、 ℓ は正整数、 m は正整数、 n は奇の正整数、 λ は可視周波領域内で選ばれる任意の基準波長 (nm 単位) である。]

板を使用することが好ましい。また円偏光機能を有する板をはさみ、他の透明基材と組み合わせた複合板も同様な目的に使用することが可能である。さらに本発明の反射防止膜を有する基材を前述の円偏光機能を有する板に貼り合わせた複合板として使用することもできる。

さらに前面板として使用する場合には板状で用いられるほか、表示装置の前面形状に合わせた形状でも用いられる。また後者における使用においてはとくにプラスチック基材の場合、板状のものを射出成形、圧縮成形、真空成形、鋳込重合成形などにより表示装置の前面形状に合わせて成形加工して用いることができる。

本発明の表示装置はこれらの光の透過してくる基材表面に2層または3層からなるそれぞれが液状で塗布されて得られる反射防止膜で被覆されたものである。

上記の反射防止性を付与させる被膜を形成する液状組成物としては被膜形成性物質のみでなる場合の他、必要な塗布作業性を付与するために各種

本発明にいう表示装置とは、前述の各種表示装置の他に、上記装置あるいは機器の前面に該反射防止膜を有する前面板ないしはフィルターを装着したものも含まれる。

機器、装置の表示板あるいは前面板は無色あるいは着色された状態で使用される。

本発明の表示板あるいは前面板は無着色の場合においては可視光線透過率が80%以上が必要である。これらの材料としては、たとえばガラス、メチルメタクリレート樹脂もしくはその共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロースエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、スチレンおよびその共重合樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂などをあげることができる。

とくに前面板を表示装置の表面から空気層を介して装着する場合には、前面板を通過した光線が表示装置の表面によつて反射し、さらにその光線が前面板を通過して目に入ることを防止する目的で前面板に偏光機能、とくに円偏光機能を有する

の揮発性溶媒を含んだものも用いることができる。ここで液状組成物とは通常の塗布作業が適用できる範囲の粘度を有する組成物であつて適用温度で10ボイズ以下、好ましくは1ボイズ以下のものが用いられる。すなわち、これより高い粘度を有する液状組成物は、均一な塗膜を得ることが困難である。塗布方法としては通常のコーティング作業で用いられる方法が可能であるが薄膜の膜厚コントロールの観点からはカーテンフロー塗装、浸漬塗装、スピン塗装などが好ましい。

2層反射防止膜の場合

反射防止性の被膜のうち第1層として最初に塗布される被膜は第1層と接する基体と第2層のいずれよりも0.03以上、好ましくは0.05以上高い屈折率を有するものが用いられる。

また3層反射防止膜の場合

反射防止性の被膜のうち第1層として最初に塗布される被膜は第1層と接する基体と第3層のいずれよりも0.03以上、好ましくは0.05以上高い屈折率を有するものが用いられる。また第2層

として塗布される被膜は第2層と接する第1層よりも0.03以上、好ましくは0.05以上高い屈折率を有するものが用いられる。

2層および3層反射防止膜の各層の塗布にあつては各種の化学処理、物理処理を各々と接する層に適用することで付着性を向上させることもできる。

液状組成物が塗布された基材を加熱、光照射、紫外線ないし赤外線照射、電子線、X線などの放射線照射することによつて上記の各層を別個にまたは一度に乾燥およびまたは硬化させる。

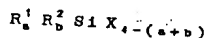
かかる被膜形成物質としてはそれから形成された被膜が屈折率に関する要件を満たすものであり、かつそれ自身ないしはそれが溶媒に分散または溶解して液状組成物を形成するものであれば何でもよいが、とくに有機材料ないしは有機材料中に透明性をそこなわない程度の無機系微粒子を分散させたもの、無機系材料の被膜形成性で溶剤に分散または溶解し得るか、それ自身が液状であるもの、またはかかる無機系材料と有機材料の混合物が用

いられる。

これらの材料が2層反射防止膜の第1層、あるいは3層反射防止膜の第1層および第2層として用いられる場合、有機材料としては比較的屈折率の高い被膜形成性物質、たとえばポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基、またはフッ素以外のハロゲン基を有する各種重合体組成物、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする各種熱硬化性樹脂形成性組成物、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびまたはこれらとポリオールからなるウレタン形成性組成物、および上記の化合物に2重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした各種変性樹脂またはブレポリマを含む組成物などが好ましく用いられる。

また無機系微粒子を分散させた有機材料としては一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いられる。上記に述べた有機材料の他、ア

クリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル(アルキドを含む)系重合体、繊維素系重合体、ウレタン系重合体、およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料が使用可能である。さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は一般式



(ここで R^1, R^2 は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基。 X はアルコキシル、アルコキシアルコキシル、ハロゲンないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基。 a, b は各々0, 1または2でかつ $a+b$ が1または2である。)

であらわされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

これに分散される無機化合物としてはアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物が好ましく用いられる。これらは微粒子状で粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として提供されるものである。これらは上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散される。

被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料としては各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物がありこれらの好適な例としては、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラ-*i*-プロポキシド、チタニウムテトラ-*n*-プロポキシド、チタニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、チタニウムテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニ

ウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物、さらにはジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物、さらには炭酸ジルコニルアンモニウム、あるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマなどをあげることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低い上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲ

ルが用いられる。

一方、2層反射防止膜の第2層および3層反射防止膜の第3層として用いられる材料としては上記の有機材料および／または無機化合物のうち相対的に第1層より低い屈折率の被膜を形成するものが用いられ、好ましい例としては有機材料としては芳香環を含まないアクリル系を含むビニル系共重合体、フッ素置換された各種ポリマ、芳香環を含まないポリエステル（アルキドを含む）系重合体、繊維系誘導体、シリコン系ポリマ、炭化水素系ポリマないしはこれらのブレポリマまたはこれらのうち硬化性官能基を有するものと硬化剤から成る組成物がある。また無機系材料としては芳香環を含まない有機置換されたケイ素化合物、各種アルキルシリケート類、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散されたシリカゾルが好ましく用いられる。

上記の第1層、第2層または第3層に用いられる各種材料は、1種または2種以上を透明性を低下させない範囲で併用することができる。

これらの組成物は通常揮発性溶媒に希釈して塗布される。溶媒として用いられるものは、とくに限定されないが、使用にあつては組成物の安定性、基材に対する濡れ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。また溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明の各層のコーティング組成物中には、塗布時におけるフローを向上させる目的で各種の界面活性剤を使用することも可能であり、とくにジメチルシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。

さらに耐候性を向上させる目的で各層中に紫外線吸収剤、また耐熱劣化向上法として酸化防止剤を添加することも容易に可能である。

このようにして塗布された各層のコーティング組成物は段階的に加熱硬化および／または乾燥することもできるし、下層の塗膜を予備硬化および／または乾燥した後、次の層をコーティングし、

加熱硬化および／または乾燥することも可能である。加熱方法としては熱風、赤外線などで行なうことが可能である。また加熱温度は適用される透明基体および使用されるコーティング組成物によつて決定されるべきであるが、通常は50～250℃、より好ましくは60～200℃が使用される。これより低温では硬化または乾燥が不十分であり、またこれより高温になると熱分解などが起こつて黄変などの問題点を生ずる。

さらに硬化性官能基、たとえば重合体もしくはオリゴマ中の2重結合などを利用して紫外線、電子線、 γ 線などの放射線を用いて硬化させることもできる。

また本発明の各層の膜厚はコーティング組成物の固形分およびコーティング方法さらにはコーティング条件によつてコントロールされるものである。

前述の表示板および前面板は該基材上に付着性、硬度、耐薬品性、耐久性、染色性などの諸物性を向上、付与させる目的で被覆材を適用したものを

用いることもできる。ただしこれらの被覆材で被覆された基体(透明基材)は、前記透明基材に関し与えられたと同様の透明性を有していることが必要である。

とくに硬度向上のためにはこれまでプラスチックの表面高硬度化被膜として知られる各種の材料を適用したものを用いることができる。(USP 3,894,881, 特公昭51-24368, 特開昭52-112698, USP 4,211,823)

本発明による表示装置は、画像形成面における外部からの光線反射を防止するとともに解像度を低下させないものであり、たとえばコンピュータのディスプレイのような近距離から画面を見る場合において長時間見ても眼の疲労を防止するなどの効果が発揮されるので、コンピュータ、計測器、医療機器などの表示装置用に極めて有効である。

以下、実施例により本発明の内容を説明するがこれに限定されるものではない。

実施例1

ール分脚コロイド状シリカ13.3gとアルミニウムアセチルアセトネート0.4gを添加し十分に攪拌混合してコーティング組成物を得た。

(3) 塗布およびキュア

アンバー色に着色されたポリメチルメタクリレート注型板からなるブラウン管の前面板を水と洗剤で洗浄後、前記第1層コーティング組成物を浸漬法(引き上げ速度10cm/分)で塗布し93℃の熱風乾燥機で60分間加熱後、50℃の熱水に60分間浸漬後、水滴を窒素ブローで除去した後、さらに93℃で60分間加熱乾燥を行なった。ついで第1層の上に前記第2層コーティング組成物を第1層と同様に浸漬法で塗布し、93℃の熱風乾燥機内で2時間加熱硬化させた。

(4) 試験結果

得られたポリメチルメタクリレート前面板の全光線透過率は42.6%であつた。また未コート(ポリメチルメタクリレート注型板)の全光線

(1) 第1層コーティング組成物の調製

アセチルアセトン358.5gに攪拌下でテトラ-n-ブチルチタネート26.0gを添加する。さらにこの混合溶液中にメタノール分散コロイド状シリカ(平均粒子径 $12 \pm 1 \text{ nm}$, 固形分30%)20.0g, シリコン系界面活性剤0.135gを添加して、コーティング組成物とした。

(2) 第2層コーティング組成物の調製

(a) シラン加水分解物の調製

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン23.6gに0.01規定塩酸水溶液5.4gを10℃で滴下混合した。滴下終了後、室温にてさらに1時間攪拌を行なつて、シラン加水分解物を得た。

(b) コーティング組成物の調製

上記(2)の(a)で調製したシラン加水分解物69.4gに、n-プロパノール260g, 水111g, エチルセロソルフ32.0gを加えてよく攪拌した後、(1)で使用したと同じメタノ

透過率は41.5%であつた。なお第1層の屈折率は1.76, 膜厚は43nm, また第2層の屈折率は1.43, 膜厚は92nmであつた。

また第1層と接する基材層(ポリメチルメタクリレート注型板)の屈折率は1.49であつた。

実施例2

以下に述べるアンダーコートしたポリメチルメタクリレート前面板を使用する以外はすべて実施例1と全く同様に行なつた。

(1) アンダーコート組成物の調製

(a) ビニルトリエトキシシラン

加水分解物の調製

ビニルトリエトキシシラン26.0gに酢酸2.0gを添加し、20℃にコントロールしながら0.05規定塩酸水溶液7.4gを攪拌下に滴下混合して、加水分解物を得た。

(b) メチルトリメトキシシラン

加水分解物の調製

メチルトリメトキシシラン37.2gに酢酸2.8gを添加し、20℃にコントロールしな

から0.01規定塩酸水溶液14.7gを攪拌下に滴下混合して、加水分解物を得た。

(c) 塗料の調製

前記(a),(b)で調製したそれぞれのシラン加水分解物を混合し、さらにキシレン8g、酢酸ブチル2g、シリコン系界面活性剤0.15g、酢酸ソーダ0.2gを添加し、均一に溶解させて塗料とした。

(2) アンダーコート of 塗布、キュアおよび前処理

前項(1)で調製したアンダーコート組成物を実施例1で使用したと同じポリメチルメタクリレート前面板に浸漬法(引き上げ速度20cm/分)で塗布し、90℃の熱風乾燥機で2時間加熱キュアした。得られた注型板をさらに10%のカセイソーダ水溶液中に30℃で5分間浸漬処理して、基材とした。

(3) 試験結果

得られたポリメチルメタクリレート前面板の全光線透過率は43.9%であり、ほとんど反射

が認められないほどの反射防止効果があった。また得られた前面板を#0000のステールウールにて耐摩耗性を調べたところ、摩耗後もほとんど傷発生は認められなかった。

さらに得られた前面板をコンピュータに装着し、画面の読み取りテストを行なったところ、画面からのちらつき(フリッカー)が著しく減少し、外部からの光線反射もほとんどなく、眼の疲労をほとんど感じさせない表示装置となった。

特許出願人 東レ株式会社